

JÜRGEN FALBE, RUDOLF PAATZ UND FRIEDHELM KORTE

Synthesen mit Kohlenmonoxyd, IV¹⁾

Carbonylierung von Cycloaliphaten

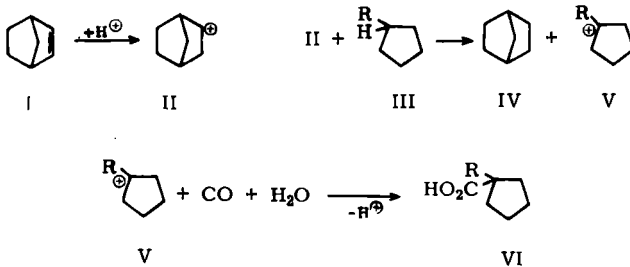
Aus der Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft mbH
Schloß Birlinghoven bei Bonn, Siegkreis

(Eingegangen am 20. Mai 1964)

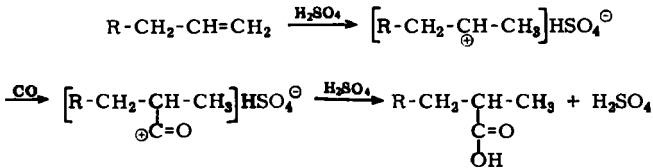
Cyclopropane und Cyclobutane lassen sich in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure bei Temperaturen zwischen 20 und 70° mit Kohlenmonoxyd zu aliphatischen Carbonsäuren umsetzen. Die H. KOCHSche Carbonsäuresynthese läßt sich also auch auf reaktionsfähige Cycloaliphaten ausdehnen. Die Reaktionsfähigkeit der Cycloaliphaten nimmt mit zunehmender Alkylsubstitution ab. Cyclopropane reagieren leichter als die entsprechenden Cyclobutane.

Die von H. KOCH²⁾ und Mitarbeitern aufgefundene Umsetzung von Olefinen mit Kohlenmonoxyd in Gegenwart saurer Katalysatoren wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ oder HF/BF_3 führt zu sekundären und tertiären Carbonsäuren oder deren Estern.

Carbonyliert man ein Gemisch von Olefin (I) und gesättigtem Kohlenwasserstoff mit tertiärem Kohlenstoffatom (III), so finden sich im Reaktionsgemisch auch Carbonsäuren (VI), die vom Paraffin abzuleiten sind. Diese Ergebnisse werden durch Hydridübertragung vom Paraffin auf das Olefin gedeutet³⁾.



Wir untersuchten nun, ob gesättigte Kohlenwasserstoffe auch ohne Anwesenheit von Olefinen zu carbonylieren sind. Der Mechanismus der Carbonylierungsreaktion



¹⁾ III. Mittell.: J. FALBE und F. KORTE, Chem. Ber. 97, 1104 [1964].

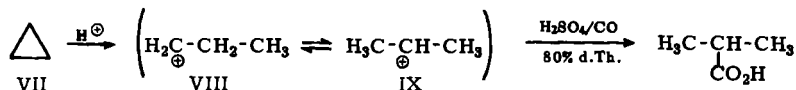
²⁾ Brennstoff-Chemie 36, 321 [1955].

³⁾ W. HAAF und H. KOCH, Liebigs Ann. Chem. 638, 122 [1960].

nach H. KOCH postuliert das intermediäre Auftreten eines Carboniumions, das mit Kohlenmonoxyd zur Carbonsäure weiterreagiert.

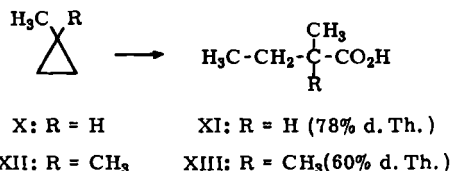
Als Ausgangsverbindungen wählten wir für unsere Versuche Cycloaliphaten, als reaktivste Vertreter wurden zunächst Cyclopropane und Cyclobutane untersucht.

Obwohl häufig auch BF_3 mit gutem Erfolg bei der KOCHSchen Synthese verwendet wurde^{4,5)}, benutzten wir bei den beschriebenen Versuchen stets Schwefelsäure als Katalysator. Es zeigte sich, daß Cyclopropan (VII) bereits bei 20° quantitativ mit Kohlenmonoxyd mit einer Ausbeute von 80%*) zu Isobuttersäure reagierte.



Wie zu erwarten, wurde keine n-Buttersäure gebildet, da das Gleichgewicht der Verbindungen mit primärem (VIII) und sekundärem (IX) Carboniumion bei den angewandten Reaktionsbedingungen ganz auf der Seite des sekundären (IX) liegt, welches dann zur Isobuttersäure weiterreagiert.

Methylcyclopropan (X) ergab bei 30° 2-Methyl-buttersäure (XI) mit 95% Umsatz und 78% Ausbeute und 1.1-Dimethyl-cyclopropan (XII) führte bei 50° nach 7 Stdn. Reaktionszeit zu 2.2-Dimethyl-buttersäure (XIII) mit 90% Umsatz und 60% Ausbeute. Mit zunehmender Alkylsubstitution verlangen die Cyclopropane also höhere Reaktionstemperaturen.



Alkylcyclobutane sind im allgemeinen stabiler als die entsprechenden Alkylcyclopropane. Es überraschte also nicht, daß Cyclobutane höhere Reaktionstemperaturen zur Umsetzung benötigen.

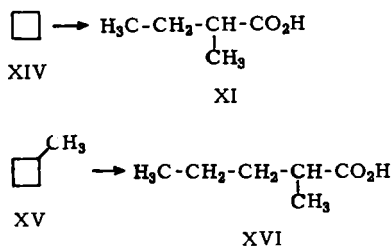
Cyclobutan (XIV) ergab bei 50° nach 10stdg. Reaktionszeit mit 75% Umsatz als Hauptprodukt 30% d. Th. 2-Methyl-buttersäure (XI), während Methylcyclobutan (XV) bei 70° nach 6 Stdn. mit 57% Umsatz zu 17% d. Th. 2-Methyl-valeriansäure (XVI) führte.

Bei der Carbonylierung von Cyclopropanen wurden neben den beschriebenen Hauptprodukten Isomere nur unterhalb 1% gefunden. Dagegen liefern Cyclobutane neben den Hauptprodukten noch ungefähr 20–30% d. Th. isomere Carbonsäuren. Die im Vergleich zu den Cyclopropan-Versuchen schärferen Bedingungen erklären die geringere Selektivität der Reaktion bei Cyclobutan.

*) Die im folgenden angegebenen Ausbeuten wurden jeweils auf eingesetztes Produkt und nicht auf Umsatz bezogen.

4) H. KOCH, Dtsch. Bundes-Pat. 942987 [1956], C. A. 52, 16204 [1958].

5) H. KOCH und K. E. MÖLLER, Dtsch. Bundes-Pat. 1064941 [1959], C. A. 55, 10322 [1961].



Alle sauren Reaktionsprodukte wurden nach Methylierung mit Diazomethan als Methylester gaschromatographisch analysiert.

Die beschriebenen Versuche zeigen, daß neben olefinischen auch aliphatische Kohlenwasserstoffe der KOCH-Reaktion zugänglich sind, wenn sie unter den angewandten Reaktionsbedingungen Carboniumionen zu bilden vermögen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Gaschromatogramme wurden mit dem Virus Gasofract (Dr. Virus KG, Bonn) über eine Polyäthylenglykolsäule (2.5 m, \varnothing 0.3 cm) oder mit dem Perkin-Elmer 116 E über eine Polypropylenglykolsäule (50 m, \varnothing 0.25 mm) aufgenommen.

*Carbonylierung von Cyclopropan (VII)*⁶⁾: In einem 0.5-l-Magnethubrührautoklaven (Fa. Andreas Hofer, Mülheim/Ruhr) wurden bei Raumtemperatur zu 300 ccm (552 g) vorgelegter Schwefelsäure (d_4^{20} 1.84) nach Spülen mit CO 42 g Cyclopropan eingedrückt. Anschließend wurde 6 Stdn. unter 300 at CO bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit wurde der Autoklav über 2 auf -80° gehaltene Kühlfallen entspannt und der Autoklavinhalt unter Rühren auf 500 g Eis gegossen. Es wurde kein Cyclopropan zurückerhalten, was einem Umsatz von 100% entsprach.

Das hydrolysierte Reaktionsgemisch wurde 3 mal mit je 250 ccm Benzol ausgeschüttelt und die zurückbleibende wäbr. Phase einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Dabei wurden ca. 50 ccm überdestilliert, die nach Sättigung mit Kochsalz 2 mal mit ca. 50 ccm Äther ausgeschüttelt wurden.

Die vereinigten benzol. Extrakte wurden 3 mal mit je 150 ccm 25-proz. Natronlauge geschüttelt, die wäbr.-alkalischen Lösungen mit konz. Salzsäure angesäuert und anschließend mit 3 mal je 150 ccm n-Hexan ausgeschüttelt. Die erhaltene Lösung wurde mit dem aus der Wasserdampfdestillation erhaltenen äther. Extrakt vereinigt. Nach Trocknen wurden die Lösungsmittel abdestilliert. Es blieben 70 g (80%) einer bei $60-64^\circ/15$ Torr siedenden Säure zurück, die nach Überführung in den Methylester mit Diazomethan gaschromatographisch als reine *Isobuttersäure* identifiziert wurde.

*Carbonylierung von Methylcyclopropan (X)*⁷⁾: 37 g Methylcyclopropan wurden nach obigem Verfahren im 0.5-l-Magnethubrührautoklaven mit 300 ccm (552 g) Schwefelsäure (d_4^{20} 1.84) 6 Stdn. bei 30° unter 300 at CO gerührt. Der Umsatz betrug 95%. Die Aufarbeitung ergab 51.5 g (78%) 2-Methyl-buttersäure (XI) vom Sdp.₁₂ $68-70^\circ$, die gaschromatographisch als Methylester identifiziert wurde.

*Carbonylierung von 1.1-Dimethyl-cyclopropan (XII)*⁸⁾: 38 g Dimethylcyclopropan XII, die in 250 ccm (460 g) Schwefelsäure (d_4^{20} 1.84) über 7 Stdn. bei 50° mit 300 at CO behandelt wurden,

6) R. WILLSTÄTTER und J. BRUCE, Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 4456 [1907].

7) N. DEMJANOFF, Chem. Ber. 28, 21 [1895].

8) F. C. WHITMORE und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 63, 124 [1941].

ergaben bei einem Umsatz von 90% 36.8 g (60%) 2,2-Dimethyl-buttersäure (XIII) vom Sdp.₁₃ 83–86°.

*Carbonylierung von Cyclobutan (XIV)*⁹⁾: Aus 18 g Cyclobutan wurden mit 150 ccm (273 g) Schwefelsäure (d_4^{20} 1.84) und 300 at CO nach 10 Stdn. bei 50° bei einem Umsatz von 75% 12 g (38%) eines Gemisches isomerer Pentancarbonsäuren vom Sdp.₁₂ 68–71° erhalten, das zu ca. 80% aus 2-Methyl-buttersäure bestand.

Carbonylierung von Methylcyclobutan (XV): Das eingesetzte Methylcyclobutan wurde durch Hydrierung von Methylencyclobutan¹⁰⁾ mit Pt/H₂ (1 at) bei Raumtemperatur dargestellt.

Aus 26 g Methylcyclobutan wurden mit 250 ccm (460 g) Schwefelsäure (d_4^{20} 1.84) und 300 at CO nach 6 Stdn. bei 70° bei einem Umsatz von 57% 7.3 g (17%) mit 2,2-Dimethyl-buttersäure verunreinigte 2-Methyl-valeriansäure (XVI) vom Sdp.₁₂ 92–95° erhalten.

⁹⁾ J. CASON und R. L. WAY, J. org. Chemistry 14, 31 [1949].

¹⁰⁾ J. D. ROBERTS und C. W. SAUER, J. Amer. chem. Soc. 71, 3925 [1949]; W. SHAND JR. und Mitarbb., ebenda 66, 636 [1944].